

03

Влияние поглощения матрицы на ближнеполевые и спектральные характеристики рассеяния плазмонных сферических наночастиц

© Р.А. Дынич¹, А.Н. Понявина²

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 Минск, Беларусь

² Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

e-mail: radynich@gmail.com

Поступила в редакцию 24.06.2022 г.

В окончательной редакции 17.08.2022 г.

Принята к публикации 02.09.2022 г.

В спектральной области вблизи полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения (ППРП) изучены особенности размерной зависимости факторов эффективности ослабления, поглощения, а также рассеяния в ближней и дальней зонах серебряных наночастиц сферической формы, помещенных в поглощающую матрицу с комплексным показателем преломления $n_m + ik_m$. Расчеты выполнялись с использованием теории Ми для поглощающей матрицы. Для учета внутренних размерных эффектов, которые состоят в зависимости диэлектрических характеристик металлических наночастиц от их размеров, использовано приближение ограничения средней длины свободного пробега электронов в сферической наночастице. Показано, что увеличение поглощения матрицы приводит к значительному подавлению резонансов факторов эффективности ослабления Q_{ext} и рассеяния в ближней зоне Q_{NF} без существенного изменения их спектрального положения. Для $k_m = 0-0.1$ установлено, что при фиксированной длине волны зависимость факторов эффективности ослабления Q_{ext} и рассеяния в ближней зоне Q_{NF} от размера наночастиц немонотонна, а оптимальное значение R_{NP} , при котором реализуются максимально возможные для данного плазмонного материала значения Q_{ext} и Q_{NF} , увеличивается с увеличением поглощения матрицы. Вклад внутренних размерных эффектов в подавление резонансов Q_{ext} и Q_{NF} уменьшается при увеличении размеров наночастиц и/или поглощения матрицы. В качестве примера реальной поглощающей матрицы с дисперсией показателя преломления рассмотрена матрица из фталоцианина никеля (NiPc), вызывающая интерес с точки зрения фотовольтаических приложений.

Ключевые слова: плазмонные наночастицы, поглощающие матрицы, характеристики рассеяния в ближней и дальней зонах.

DOI: 10.21883/OS.2022.11.53774.3864-22

Введение

В настоящее время хорошо известно, что для наночастиц благородных металлов характерно наличие плазмонного поверхностного резонанса поглощения и рассеяния в оптической области спектра. В этой спектральной области значительно усиливаются локальные электромагнитные поля вблизи поверхности наночастиц [1–3]. Физической причиной резонансного ослабления света наночастицами благородных металлов являются когерентные колебания электронов проводимости, стимулируемые падающим оптическим излучением и чрезвычайно чувствительные к форме, размеру наночастиц и свойствам окружающей среды [4].

Чувствительность полос поверхностного плазмонного резонанса поглощения (ППРП) плазмонных металлических наночастиц к диэлектрическим свойствам окружения активно изучается и уже используется в наноптонике и оптоэлектронике, например, для целей сенсорики в химии, биологии и медицине [5]. Плазмонные наноструктуры успешно используются в качестве

субстратов для гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) и светоизлучающих устройств [6]. Возможность усиления локального поля вблизи металлических наночастиц оказалась также привлекательной для применения в фотовольтаических солнечных ячейках, поскольку за счет усиленного поля увеличивается поглощение в полупроводниковой матрице. Это одна из интенсивно разрабатываемых концепций повышения эффективности преобразования солнечной энергии как на основе традиционных полупроводников, так и в тонкопленочных ячейках на основе органических полупроводников [7–9].

Экспериментально изменение поглощения и проводимости тонких пленок органических полупроводников при их допировании плазмонными наночастицами изучалось в [10–13]. Обнаружено, что наличие плазмонных наночастиц в композите существенно влияет на спектральную характеристику, приводя в длинноволновой относительно ППРП области спектра к значительному увеличению оптической плотности гибридного композита по сравнению с простым аддитивным сложением интенсивностей полосы ППРП наночастиц Ag и по-

лос поглощения органической компоненты. Такое увеличение оптической плотности гибридного композита связывают с ближнеполювым эффектом, который состоит в увеличении поглощения органической пленкой из-за усиления локального поля вблизи поверхности плазмонных наночастиц, стимулирующего процессы переноса энергии и носителей заряда в таких структурах.

Вместе с тем теоретические аспекты влияния поглощения в матрице на характеристики полос ППРП и ближнеполювые характеристики в настоящее время только начинают исследоваться. В работах [14–18] установлено, что в случае поглощающих матриц присутствие дополнительной зависимости поля от пространственных координат усложняет процедуру расчета характеристик рассеяния и поглощения света. В работах [19–24] показано, что наличие поглощения в матричной среде оказывает влияние на эффективность ослабления и рассеяния излучения частицами в дальней зоне. В поглощающих матрицах следует также ожидать изменения интенсивности и характера локализации „горячих пятен“ в ближнеполювой зоне. Теоретическое исследование топологии распределения ближнего поля в диэлектрических и поглощающих матрицах для сферических наночастиц серебра, золота, меди с различными размерами выполнялось в работах [23–25]. Показано, что максимально достигаемые значения коэффициентов усиления локального поля зависят как от материала и размеров плазмонных наночастиц, так и от диэлектрических характеристик поглощающей матрицы.

Однако влияние поглощения матрицы на спектральную зависимость интегральных характеристик рассеяния и поглощения, таких как факторы эффективности ослабления Q_{ext} , рассеяния Q_{sca} , поглощения Q_{abs} и рассеяния в ближней зоне Q_{NF} исследованы недостаточно. Системный анализ этой проблемы требует проведения цикла теоретических исследований для различных по структурным и морфологическим характеристикам наночастиц в широкой области изменения диэлектрических характеристик этих наночастиц и окружающей их среды. При этом (ввиду несомненной практической важности эффектов ближнеполювой природы в металлосодержащих нанокомпозитах) пристального внимания требует изучение характеристик рассеяния в ближней зоне металлической наночастицы, в частности фактора эффективности рассеяния в ближней зоне Q_{NF} . Для сферических плазмонных наночастиц такие расчеты могут быть выполнены с использованием выражений для факторов эффективности ослабления и рассеяния сферическими частицами в поглощающей матрице, предложенных в работах [15–24] и базирующихся на строгой теории Ми.

Кроме того, в настоящее время уже хорошо известно, что в видимой области спектра на характеристики рассеяния и поглощения металлических наночастиц весьма существенное количественное влияние оказывают так называемые внутренние размерные эффекты, состоящие в зависимости комплексной диэлектрической

проницаемости наночастицы от ее размеров. Достаточно корректный учет внутренних размерных эффектов для сферических наночастиц благородных металлов с размерами, меньшими длины свободного пробега электронов в массивном металлическом образце, может быть проведен с использованием модели Крейбига [1,26]. Эта модель успешно используется при расчете спектров Q_{ext} , Q_{sca} , Q_{abs} для сферических наночастиц Ag, Au, Cu, окруженных непоглощающей средой [27–29]. Подобный подход применялся также для размещенных в непоглощающей окружающей среде гибридных наночастиц, представляющих собой двухслойные наносферы с концентрическим металлическим ядром и поглощающей органической оболочкой, состоящей из молекулярных агрегатов красителей (см. [30] и приведенные там ссылки). Модификация модели Крейбига для металлических наноболочек, нанесенных на сферическое ядро из другого материала, была предложена в [31] и использована в ряде работ [32,33] по расчету характеристик рассеяния и поглощения металлосодержащих наноболочек, находящихся в непоглощающих матрицах. Вместе с тем для случая поглощающих матриц теоретический анализ роли внутреннего размерного эффекта в металлических наночастицах практически не проводился и заслуживает особого внимания. На текущий момент число статей с расчетами характеристик рассеяния и поглощения металлических наносфер в поглощающих матрицах весьма немногочисленно, причем в них, насколько нам известно, не рассматривается фактор эффективности рассеяния в ближней зоне Q_{NF} и не учитываются внутренние размерные эффекты Крейбига. Исключением являются работы [23,24], в которых расчеты характеристик Q_{ext} , Q_{sca} , Q_{abs} , Q_{NF} с учетом внутренних размерных эффектов выполнялись для конкретного случая размещения наносфер Ag, Au, Cu в поглощающей матрице фталоцианина меди.

Изучение модификации спектральных и ближнеполювых характеристик плазмонных наночастиц, помещенных в поглощающую матрицу, необходимо при поиске эффективных методов управления стационарными и динамическими спектральными характеристиками плазмонных наноструктур для целей нанофотоники и наноэлектроники. В настоящей работе такие исследования проведены на примере наночастиц серебра, поскольку именно серебряные наночастицы характеризуются наиболее интенсивным резонансом поверхностного плазмонного поглощения в видимой области спектра. В качестве примера реальной поглощающей матрицы с дисперсией показателя преломления рассмотрена матрица из фталоцианина никеля.

Метод расчета

Для оценки влияния поглощения матрицы на ближнеполювые характеристики внедренных в нее плазмонных

наночастиц будем пользоваться фактором эффективности рассеяния плазмонной наночастицы в ближней зоне Q_{NF} . Впервые термин Q_{NF} , представляющий собой ближнеполевую форму Q_{sca} , был введен в работе [2], где была получена формула для расчета Q_{NF} при $R_s = R_{NP}$ для прозрачной матрицы. Фактор Q_{NF} характеризует увеличение интенсивности поля на поверхности сферы радиуса R_s при введении наночастицы в центр этой сферы. В случае сферической плазмонной частицы, находящейся в поглощающей среде, выражение для расчета фактора эффективности рассеяния в ближней зоне на расстоянии R_s от центра сферической частицы имеет вид [23]

$$Q_{NF} = \frac{(4\pi\kappa_m R_s)^2}{\lambda_0^2 [1 + e^\beta (\beta - 1)]} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ |a_n|^2 [(n+1)|h_{n-1}|^2 + n|h_{n+1}|^2] + (2n+1)|b_n|^2 |h_n|^2 \right\}, \quad (1)$$

где λ_0 — длина волны падающего излучения, a_n, b_n — коэффициенты Ми, зависящие от оптических постоянных частицы и матрицы, а также от дифракционного параметра $\rho = 2\pi R_{NP}/\lambda_0$, R_{NP} — радиус частицы, $\beta = 4\pi R_{NP}\kappa_m/\lambda_0$, κ_m — мнимая часть комплексного показателя преломления матрицы, h_n — сферическая функция Ганкеля первого рода порядка n . Выражение (1), впервые приведенное в [23], получено на основе классических формул для характеристик рассеянного поля в ближней зоне, содержащихся, например, в [4].

Факторы эффективности рассеяния Q_{sca} , поглощения Q_{abs} и ослабления Q_{ext} плазмонных сферических наночастиц в поглощающей матрице могут быть рассчитаны по теории Ми [15–24]. Как и в [23,24], нами использованы выражения

$$Q_{sca} = \frac{4\kappa_m^2}{n_m [1 + e^\beta (\beta - 1)]} \text{Re} \left\{ \frac{1}{\kappa_m - in_m} \times \sum_{n=1}^{\infty} \left[(2n+1) (|b_n|^2 \xi_n \xi_n'^* - |a_n|^2 \xi_n' \xi_n^*) \right] \right\},$$

$$Q_{abs} = \frac{4\kappa_m^2}{n_m [1 + e^\beta (\beta - 1)]} \text{Re} \left\{ \frac{1}{\kappa_m - in_m} \times \sum_{n=1}^{\infty} \left[(2n+1) (\psi_n^* \psi_n' - \psi_n \psi_n'^* + b_n \psi_n'^* \xi_n + b_n^* \psi_n \xi_n'^* + |a_n|^2 \xi_n' \xi_n^* - |b_n|^2 \xi_n \xi_n'^* - a_n \psi_n^* \xi_n' - a_n^* \psi_n' \xi_n^*) \right] \right\},$$

$$Q_{ext} = \frac{4\kappa_m^2}{n_m [1 + e^\beta (\beta - 1)]} \text{Re} \left\{ \frac{1}{\kappa_m - in_m} \times \sum_{n=1}^{\infty} \left[(2n+1) (\psi_n^* \psi_n' - \psi_n \psi_n'^* + b_n \psi_n'^* \xi_n + b_n^* \psi_n \xi_n'^* - a_n \psi_n^* \xi_n' - a_n^* \psi_n' \xi_n^*) \right] \right\}, \quad (2)$$

где n_m — действительная часть комплексного показателя преломления матрицы, $\psi_n, \xi_n, \psi_n', \xi_n'$ — функции Риккати–Бесселя и их производные, индекс * означает комплексное сопряжение.

В случае металлических наночастиц, размеры которых сопоставимы с длиной свободного пробега электронов в материале частицы, входящие в формулы (1) и (2) оптические постоянные являются размерно-зависимыми. Эффекты, связанные с этим обстоятельством, часто называют внутренними размерными эффектами [1,4]. Поскольку оптические постоянные массивного серебра, золота и меди в видимой области спектра достаточно хорошо описываются моделью Друде, учет внутренних размерных эффектов для наночастиц этих металлов может быть проведен в приближении ограничения длины свободного пробега электронов проводимости (ОДСПЭП) [26].

Суть приближения состоит в предположении, что столкновение свободных электронов с поверхностью наночастицы становится дополнительным источником потерь их энергии. Вследствие этого размерно-зависимая константа затухания задается выражением

$$\gamma_{NP} = \gamma_0 + \frac{v_F}{L}, \quad (3)$$

где γ_0 — константа затухания для массивного образца, v_F — скорость Ферми, L — усредненная длина пути электрона в частице, определяемая столкновениями с границей. При диффузном рассеянии электронов на поверхности $L = R_{NP}$. Величина дополнительных потерь энергии свободных электронов тем больше, чем меньше размер наночастиц по сравнению с длиной свободного пробега электронов. Диэлектрическая проницаемость, связанная с вкладом свободных электронов, определяется выражением

$$\epsilon_{NP}(\omega, R_{NP}) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma_{NP}\omega},$$

где $\omega_p^2 = \frac{N_0 e^2}{m_e \epsilon_0}$. Здесь ω_p — плазменная частота массивного металла, N_0 — плотность свободных электронов, e и m_e — заряд и масса электрона соответственно. Общая схема расчета размерно-зависимой диэлектрической проницаемости в рамках баллистической теории в приближении ОДСПЭП описана в [29]. Результаты применения этого подхода к наночастицам серебра приведены на рис. 1. Оптические постоянные массива серебра взяты из [34]. Для расчета размерно-зависимой диэлектрической проницаемости серебряных наночастиц нами использовались значения параметров, взятые из работ [1,4,29]: плазменная частота $\omega_p = 1.38 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$, постоянная затухания для массивного металла $\gamma_0 = 2.73 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, скорость Ферми $v_F = 1.4 \cdot 10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Как видно из рис. 1, в исследованной области размеров наночастиц учет внутренних размерных эффектов

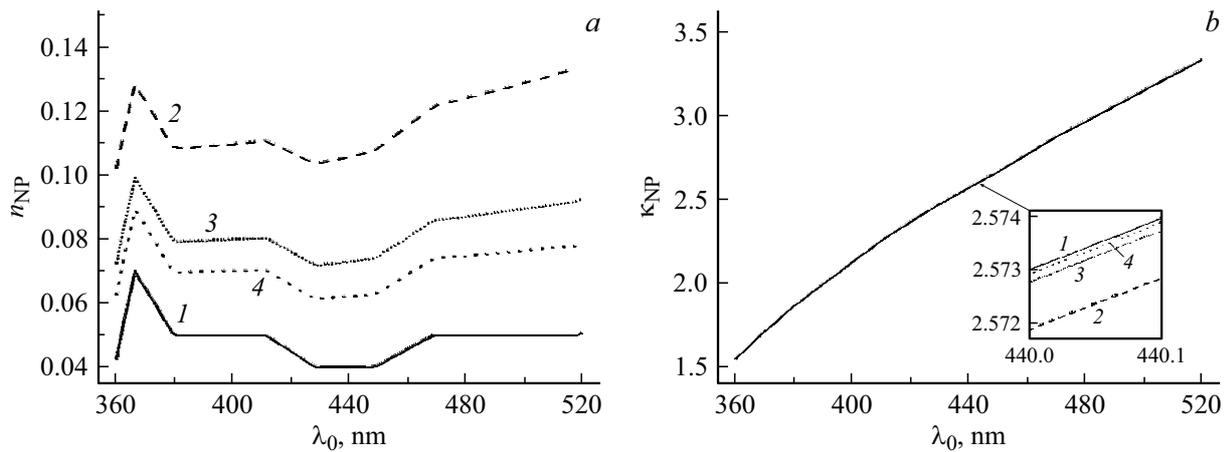


Рис. 1. Спектральные зависимости показателей преломления (а) и поглощения (b) массивного серебра (1) и размерно-зависимых показателей преломления n_{NP} (а) и поглощения κ_{NP} (b) сферических частиц серебра радиусами 10 (2), 20 (3) и 30 nm (4).

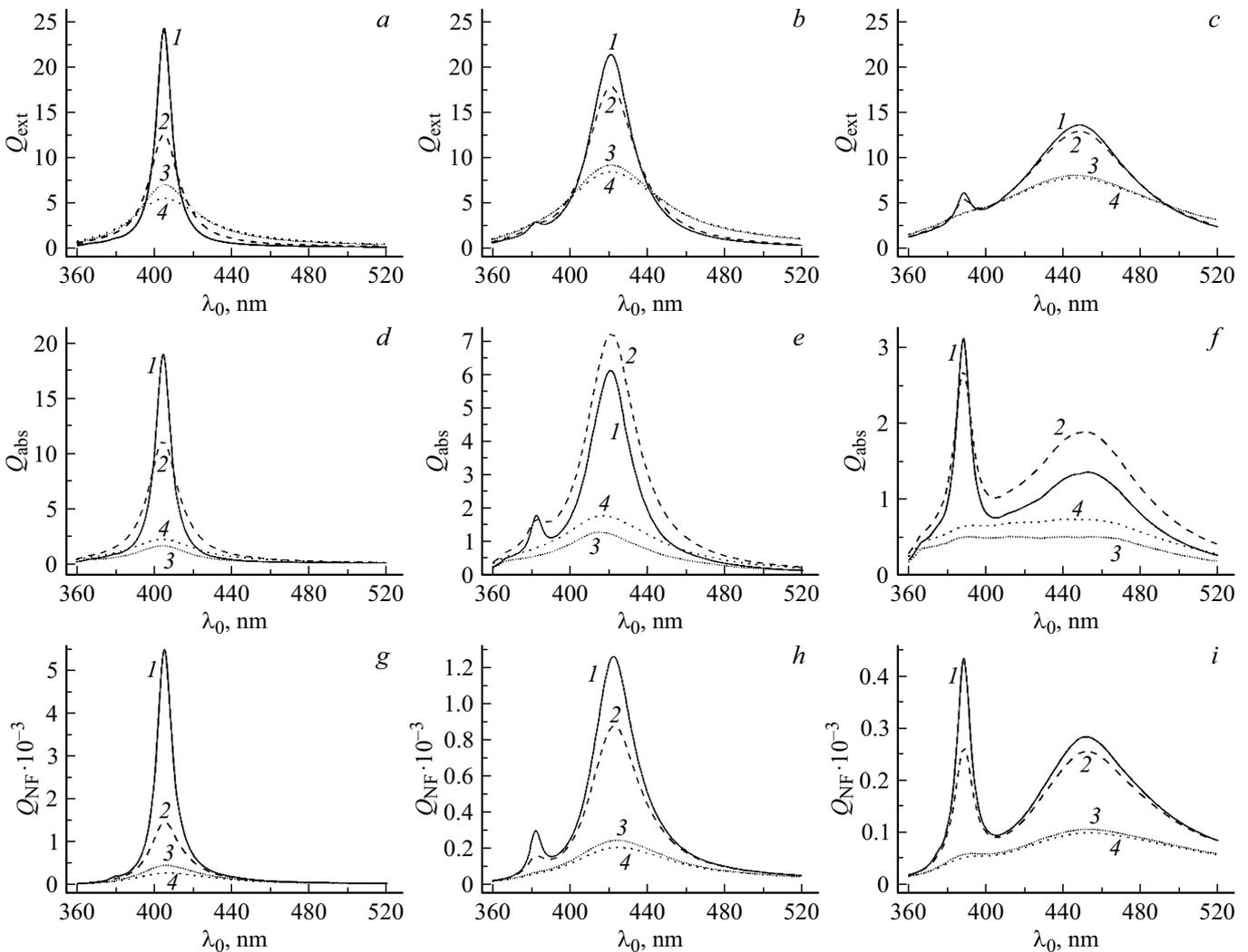


Рис. 2. Спектральные зависимости факторов эффективности ослабления Q_{ext} (a, b, c), поглощения Q_{abs} (d, e, f) и рассеяния в ближней зоне Q_{NF} (g, h, i) для серебряных наночастиц радиусами $R_{NP} = 10$ (a, d, g), 20 (b, e, h), 30 nm (c, f, i), находящихся в матрице с показателями преломления $n_m = 1.5$ и поглощения $\kappa_m = 0$ (1, 2), 0.1 (3, 4) без учета (1, 3) и с учетом (2, 4) размерных эффектов.

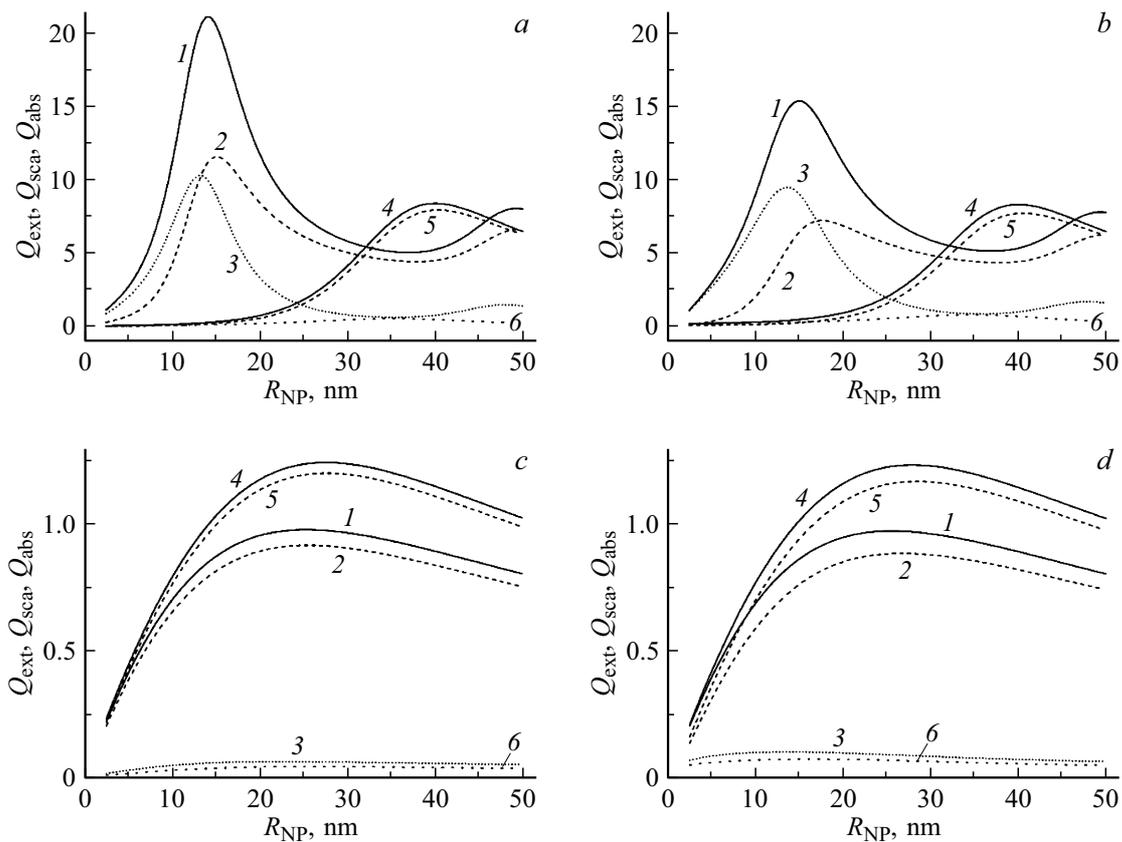


Рис. 3. Зависимости факторов эффективности ослабления Q_{ext} (1, 4), рассеяния Q_{sca} (2, 5) и поглощения Q_{abs} (3, 6) наночастиц серебра от их радиуса без учета (а, с) и с учетом (b, d) внутренних размерных эффектов. Длины волн 410 (1, 2, 3) и 500 nm (4, 5, 6), $\kappa_m = 0.01$ (а, b) и 1 (с, d), $n_m = 1.5$.

наиболее сильно сказывается на значениях действительной части комплексного показателя преломления n_{NP} . Мнимая часть комплексного показателя преломления κ_{NP} зависит от размеров частицы незначительно.

Результаты вычислений и их обсуждение

На рис. 2 приведены рассчитанные с использованием формул (1)–(3) спектральные зависимости факторов Q_{ext} , Q_{abs} , Q_{NF} наночастиц серебра с различными размерами ($R_{\text{NP}} = 10, 20$ и 30 nm), которые размещены в прозрачных ($\kappa_m = 0$) и поглощающих ($\kappa_m = 0.1$) матрицах с показателем преломления $n_m = 1.5$. Расчеты проведены как с учетом внутренних размерных эффектов, так и без их учета.

Как видно из рис. 2, а, d, g, спектры факторов Q_{ext} , Q_{abs} , Q_{NF} наночастиц с $R_{\text{NP}} = 10$ nm характеризуются наличием полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения в области $\lambda_0 \approx 405$ nm, который имеет дипольную природу. При увеличении размеров наночастиц дипольная мода смещается в длинноволновую область спектра. Интенсивность дипольной моды зависит от размеров наночастиц немонотонно, достигает максимума

(при выбранном $n_m = 1.5$) для $R_{\text{NP}} \approx 10$ nm и уменьшается при дальнейшем увеличении R_{NP} от 10 до 30 nm. В спектрах Q_{ext} , Q_{abs} , Q_{NF} для $R_{\text{NP}} > 10$ nm отмечается появление квадрупольных мод, расположенных в коротковолновой области относительно дипольной моды. Интенсивность квадрупольной моды увеличивается при увеличении размеров наночастиц. Интересно отметить, что в спектрах Q_{abs} для наночастиц с $R_{\text{NP}} = 30$ nm интенсивность квадрупольной моды даже превышает интенсивность дипольной моды.

Анализ данных, приведенных на рис. 2, показывает, что поглощение матрицы практически не влияет на спектральное положение максимумов Q_{ext} , Q_{abs} , Q_{NF} . Однако увеличение поглощения матрицей (изменение κ_m от 0 до 0.1) приводит к сильному гашению резонансов Q_{ext} , Q_{abs} , Q_{NF} , обусловленных дипольной модой, и практически полному подавлению резонансов, обусловленных квадрупольной модой.

Важно отметить, что учет внутренних размерных эффектов приводит к подавлению резонансов Q_{ext} и Q_{NF} , что становится особенно заметным при уменьшении размеров наночастиц (для $R_{\text{NP}} < 20$ nm) и уменьшении поглощения матрицей. Вместе с тем, как видно из рисунков 2, e, f, учет внутренних размерных эффектов может приводить как к уменьшению, так и к увеличению

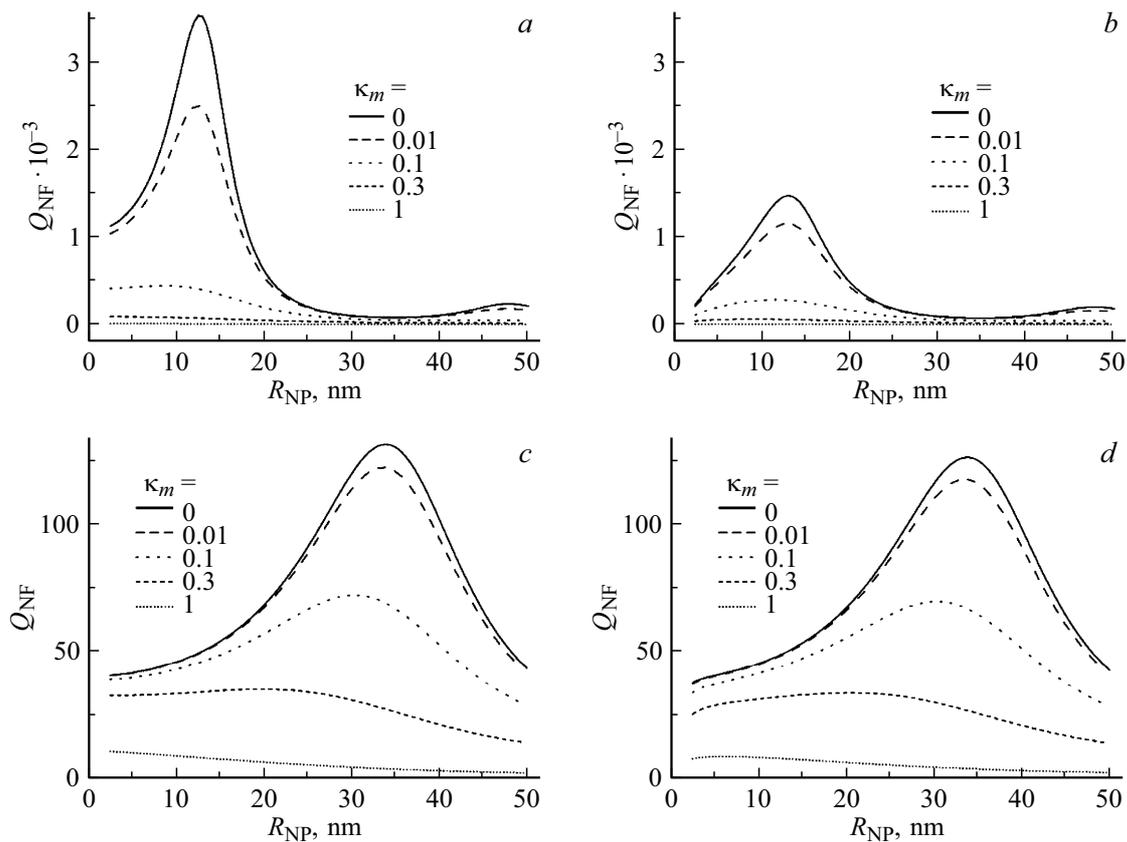


Рис. 4. Зависимости фактора эффективности рассеяния в ближней зоне Q_{NF} наночастиц серебра от их радиуса без учета (*a, c*) и с учетом (*b, d*) внутренних размерных эффектов. Длины волн 410 (*a, b*) и 500 нм (*c, d*), $n_m = 1.5$, $R_s = R_{NP}$.

значений фактора эффективности поглощения Q_{abs} . Так, в спектральной области дипольной моды для частиц радиусом 20 (рис. 2, *e*) и 30 нм (рис. 2, *f*) учет внутренних размерных эффектов приводит к увеличению Q_{abs} как для прозрачной, так и для поглощающей матрицы. Для частицы радиусом 10 нм (рис. 2, *d*) эффект усиления плазмонного поглощения при учете внутренних размерных эффектов проявляется только для $\kappa_m = 0.1$.

Необходимо пояснить, что форма представления результатов на рис. 2 не предполагает, что имеются в виду материалы с постоянными в рассматриваемой спектральной области значениями показателей преломления и поглощения. Выбор формы представления результатов численных расчетов вызван многопараметричностью рассматриваемой задачи и представляется наиболее удобным для качественной оценки влияния каждого из входных параметров в отдельности. Подобное представление результатов предпочтительно, в частности, для задач, в которых требуется определить оптимальные для определенной длины волны значения оптических постоянных матрицы и/или размеров плазмонных (серебряных) частиц. Такого рода задачи возникают, например, при лазерном возбуждении активных центров, размещенных вблизи поверхности плазмонных наночастиц.

На рис. 3 приведены зависимости факторов эффективности рассеяния Q_{sca} , поглощения Q_{abs} и ослабления Q_{ext} наночастиц серебра от их размеров, рассчитанные для длин волн 410 и 500 нм. Мнимая часть показателя преломления матрицы при расчетах изменялась в интервале 0–1. Анализ проводился для наночастиц серебра радиусами 2.5–50 нм. Расчет проведен как с учетом, так и без учета внутренних размерных эффектов. Заметим, что в качестве примера материалов, имеющих в определенной спектральной области достаточно широкий диапазон изменения показателя поглощения при невысоком значении показателя преломления, можно привести матрицы на основе щелочно-галлоидных кристаллов и стекол с различной концентрацией центров окраски [35].

Как видно из рис. 3, на выбранной длине волны зависимость факторов эффективности поглощения, рассеяния и ослабления от размера наночастиц немонотонна. Положение максимумов зависит как от рассматриваемой длины волны, так и от коэффициента поглощения матрицы. Например, при $\kappa_m = 0.01$ для длины волны 410 нм максимальные значения факторов реализуются вблизи области размеров 12–15 нм, а для длины волны 500 нм — вблизи области размеров 35–40 нм. При $\kappa_m = 1$ как для длины волны 410 нм, так и для длины волны 500 нм максимальные значения факторов реализуются вблизи области размеров 20–25 нм. Нужно

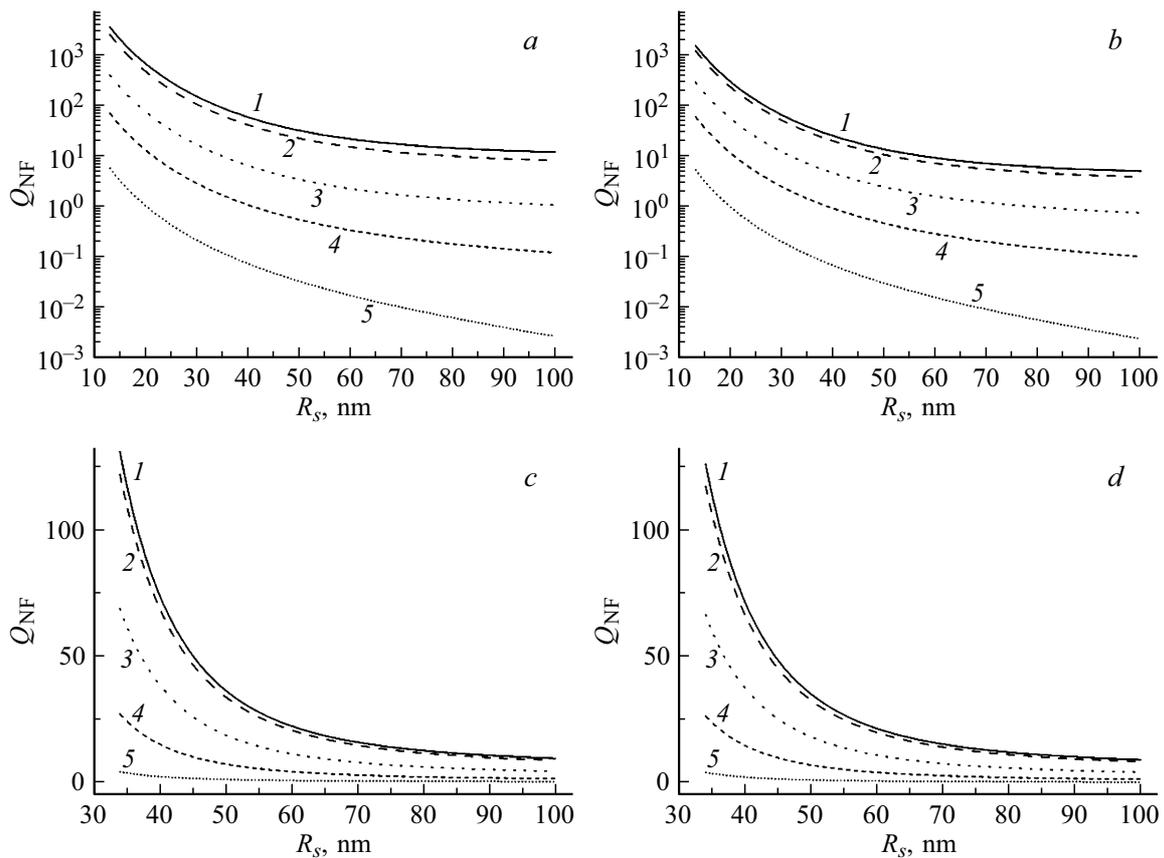


Рис. 5. Зависимости фактора эффективности рассеяния в ближней зоне Q_{NF} наночастиц серебра радиусами 13 (a, b) и 34 nm (c, d) от расстояния R_s от центра наночастицы без учета (a, c) и с учетом (b, d) внутренних размерных эффектов. Длины волн 410 (a, b) и 500 nm (c, d), $n_m = 1.5$.

отметить также, что увеличение поглощения в матрице приводит к снижению максимально достижимых значений факторов Q_{ext} , Q_{sca} и Q_{abs} . Особенно заметен этот эффект вблизи максимума ППРП для длины волны 410 nm.

На рис. 4 приведены зависимости фактора эффективности рассеяния наночастиц серебра в ближней зоне от их размеров, рассчитанные для длин волн 410 и 500 nm. Расчет проводился для $R_s = R_{NP}$, т.е. оценивалось усиление поля непосредственно на поверхности наночастиц серебра. Как видно из рис. 4, при любых заданных размерах частиц увеличение поглощения матрицы сопровождается уменьшением Q_{NF} . Это означает, что в областях прозрачности матрицы эффекты усиления поля вблизи поверхности плазмонной наночастицы проявляются более значительно, чем в области полос поглощения матрицы.

Из рис. 4 видно также, что при малых $\kappa_m = 0-0.1$ зависимость $Q_{NF}(R_{NP})$ немонотонна. Оптимальные значения R_{NP} , при которых реализуется максимальное для выбранного κ_m значение Q_{NF} , уменьшаются при увеличении κ_m . При этом уменьшается и величина Q_{NF} на рассматриваемой длине волны. С увеличением погло-

щения матрицы свыше $\kappa_m = 0.1$ зависимость $Q_{NF}(R_{NP})$ становится монотонно-убывающей.

Нужно отметить, что при $\kappa_m = const$ оптимальное значение R_{NP} существенно зависит от длины волны. Так, при $\kappa_m = 0$ для длины волны 410 nm оптимальное значение $R_{NP} = 10-12$ nm, а для длины волны 500 nm оптимальное значение $R_{NP} = 33-35$ nm.

На рис. 5 приведены зависимости фактора эффективности рассеяния наночастиц серебра в ближней зоне от радиуса сферы R_s , рассчитанные для длин волн 410 и 500 nm и радиусов частиц 13 и 34 nm соот-

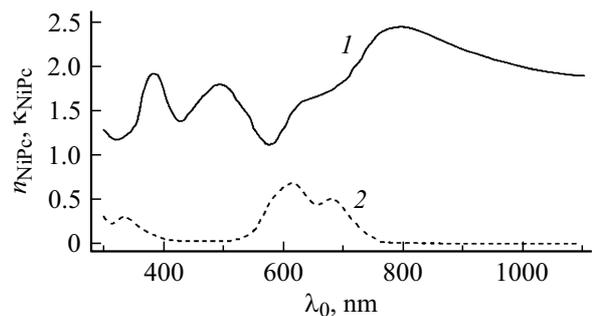


Рис. 6. Спектральные зависимости показателей преломления (1) и поглощения (2) фталоцианина никеля.

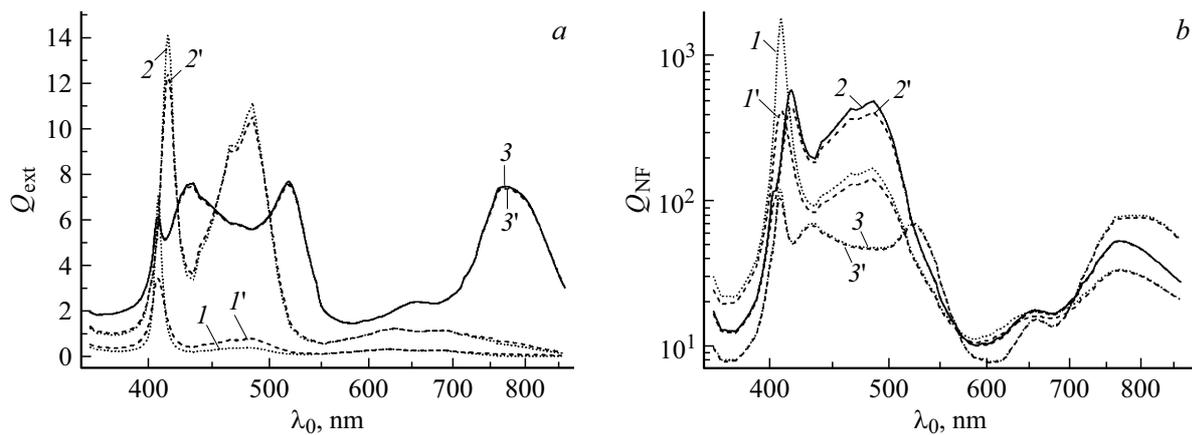


Рис. 7. Спектральные зависимости факторов эффективности ослабления Q_{ext} (a) и рассеяния в ближней зоне Q_{NF} (b) серебряных наночастиц радиусами $R_{\text{NP}} = 5$ (1, 1'), 20 (2, 2'), 40 nm (3, 3'), находящиеся в матрице фталоцианина никеля без учета (1, 2, 3) и с учетом (1', 2', 3') размерных эффектов.

ветственно. Выбранные значения R_{NP} являются оптимальными для соответствующих длин волн при $\kappa_m = 0$, т.е. при указанных условиях для таких R_{NP} значение фактора эффективности рассеяния в ближней зоне на поверхности наночастицы $Q_{\text{NF}}(R_{\text{NP}})$ максимально по сравнению с другими размерами частиц (рис. 4). Как видно из сравнения рис. 5, a и 5, b, учет внутренних размерных эффектов приводит к уменьшению значений Q_{NF} во всем интервале изменения R_s . Особенно сильно влияние внутренних размерных эффектов на фактор эффективности рассеяния в ближней зоне проявляется для прозрачных и слабопоглощающих матриц. Нужно отметить также, что при любых значениях κ_m в исследованной пространственной области наблюдается монотонно-убывающая зависимость $Q_{\text{NF}}(R_s)$.

В большинстве прикладных задач нанопластики и наноплазмоники поглощающие материалы, которые используются как матрицы для металлических наночастиц, характеризуются дисперсией комплексного показателя преломления. Для таких матриц в видимой области спектра существуют как полосы поглощения, так и области высокой прозрачности. Это усложняет анализ особенностей ослабления и рассеяния света плазмонными наночастицами в широкой области спектра и требует отдельного рассмотрения для каждого конкретного материала, используемого в качестве матрицы.

В качестве примера рассмотрим ситуацию, когда наночастицы Ag размещены в пленках фталоцианина никеля (NiPc). Эта ситуация представляет интерес для фотовольтаических приложений, поскольку в этой области достаточно широко применяются органические полупроводники, к числу которых относится и NiPc. Оптические постоянные фталоцианина никеля в видимой и ближней ИК областях спектра взяты из [36] и приведены на рис. 6.

Как видно из рис. 6, NiPc характеризуется наличием поглощения и дисперсии показателя преломления как в УФ области (вблизи полосы поглощения NiPc с

максимумом в районе 340 nm), так и в видимой области спектра, где расположены две полосы поглощения NiPc с максимумами в районе 615 и 680 nm. Нужно отметить, что особенности спектральной зависимости показателя преломления фталоцианина никеля в области 400–500 nm, где $\kappa_{\text{NiPc}} = 0-0.1$, позволяют предположить возможность реализации для наночастиц серебра условия Фрелиха для двух частот в этом спектральном диапазоне. Это может привести к формированию двухпиковой структуры полосы ПППП наночастиц серебра, внедренных в матрицу NiPc.

Для проверки этого предположения на рис. 7 представлены рассчитанные по формулам (1) и (2) спектральные зависимости фактора рассеяния в ближней зоне Q_{NF} и фактора эффективности ослабления Q_{ext} наночастиц серебра в матрице NiPc. Радиус наночастиц изменялся в широкой области от 5 до 40 nm.

Как видно из рис. 7, a, для малых наночастиц серебра радиусом 5 nm полоса ПППП имеет однопиковую структуру с максимумом в области 410 nm, в то время как представленный на рис. 7, b спектр Q_{NF} для тех же размеров наночастиц серебра характеризуется дублетной структурой с максимумами вблизи 405 и 480 nm. Это свидетельствует о более высокой чувствительности спектров Q_{NF} к дисперсии показателя преломления матрицы. Отметим, что учет размерной зависимости оптических постоянных наночастиц серебра приводит к существенному уменьшению максимально достижимых значений Q_{ext} и Q_{NF} .

По мере увеличения размеров наночастиц серебра структура спектров Q_{ext} и Q_{NF} усложняется. Для $R_{\text{NP}} = 20$ nm в спектральной области 400–500 nm наблюдается дублетная структура как полосы Q_{NF} (максимумы на 416 и 485 nm), так и полосы Q_{ext} (максимумы на 415 и 485 nm). Эти полосы с дублетной структурой имеют дипольную природу, что подтверждается расчетами, проведенными без учета вклада мультиполей более высоких порядков. При дальнейшем

увеличении размеров наночастиц до $R_{NP} = 40$ nm максимумы дублетной структуры, определяемой особенно сильно дисперсией показателя преломления фталоцианина никеля, смещаются на 435 и 518 nm. Одновременно с этим в длинноволновой области 700–860 nm появляется полоса сильного ослабления наночастицей падающего излучения, приходящая на спектральную полосу прозрачности фталоцианина никеля. Максимум этой полосы находится вблизи 770 nm. Такое ослабление излучения в области высокого показателя преломления наночастицы связано в основном с интенсивным дипольным рассеянием, которое быстро возрастает с увеличением размера наночастиц и монотонно ослабевает с переходом в более длинноволновую область спектра. Кроме того, формируются модовые структуры полосы ПППП, что связано с возрастанием вклада мультиполей высоких порядков. Это приводит к появлению в спектрах Q_{ext} и Q_{NF} низкоинтенсивной квадрупольной полосы с максимумом вблизи 407 nm. При фиксации длины волны в спектральной области вблизи максимумов дублетной структуры, имеющих дипольную природу, зависимость факторов эффективности ослабления Q_{ext} и рассеяния в ближней зоне Q_{NF} от размера наночастиц, рассчитанная с учетом внутренних размерных эффектов, является немонотонной.

Заключение

Перспективность плазмонных нанокомпозитов для разработки новых элементов нанооптики и нанофотоники определяется уникальной возможностью регулирования их спектрально-селективных и спектрально-кинетиических характеристик за счет изменения материала наночастиц и матрицы, образующих нанокомпозит, а также концентрации, размера, формы или внутренней структуры металлосодержащих наночастиц. При плотной упаковке плазмонных наночастиц важнейшее влияние на оптические и электрофизические свойства нанокомпозита оказывают межчастичные электродинамические взаимодействия, связанные с ближнеполевым рассеянием и когерентным переоблучением частицами друг друга. Поглощение матрицы может оказывать существенное влияние на выраженность ближнеполевых межчастичных взаимодействий и на их зависимость от морфологических характеристик композита.

В настоящей работе с использованием выражений, основанных на строгой теории Ми, рассчитаны факторы эффективности ослабления, поглощения и рассеяния в дальней и ближней зонах в спектральной области поверхностного плазмонного резонанса поглощения серебряных наночастиц, помещенных в поглощающие матрицы. При выполнении расчетов использовалась собственная версия программы [37]. Показано, что увеличение поглощения матрицы приводит к значительному подавлению резонансов Q_{ext} и Q_{NF} без существенного изменения их спектрального положения. Для $\kappa_m = 0-1$

установлено, что при фиксированной длине волны зависимость Q_{ext} от размера наночастиц немонотонна, а оптимальное значение R_{NP} , при котором реализуется максимально возможное для данного плазмонного материала значение интенсивности максимума полосы ПППП, увеличивается с увеличением поглощения матрицы. При этом немонотонная зависимость величины фактора эффективности рассеяния в ближней зоне Q_{NF} от размеров наночастиц наблюдается лишь при малом поглощении матрицы ($\kappa_m = 0-0.1$), а для $\kappa_m > 0.1$ в исследованной области размеров наночастиц серебра зависимость $Q_{NF}(R_{NP})$ является монотонно убывающей.

Зависимость оптических постоянных серебряных наночастиц от их размеров, вызванная уменьшением средней длины пробега свободных электронов в наночастицах и связанным с этим увеличением константы затухания из-за столкновения электронов с границами наночастиц, приводит к дополнительному подавлению спектральных резонансов Q_{ext} и Q_{NF} . Сравнение расчетов, проведенных с учетом и без учета размерной зависимости оптических постоянных серебряных наночастиц, показывает, что относительный вклад внутренних размерных эффектов в подавление резонансов Q_{ext} и Q_{NF} уменьшается при увеличении размеров наночастиц и/или поглощения матрицы.

Полученные результаты могут быть использованы при оценке эффективности использования плазмонных наноструктур для развития элементной базы фотовольтаики, в частности активных элементов солнечных батарей.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф20ЕА-006).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] U. Kreibig, M. Volmer. *Optical properties of metal clusters* (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [2] B.J. Messinger, K.U. von Raben, R.K. Chang, P.W. Barber. *Phys. Rev. B*, **24** (2), 649 (1981). DOI: 10.1103/PhysRevB.24.649
- [3] M. Quinten. *Appl. Phys. B*, **73**, 245 (2001). DOI: 10.1007/s003400100650
- [4] К. Борен, Д. Хафмен. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (Мир, М., 1986).
- [5] Н.Г. Хлебцов, Л.А. Трачук, А.Г. Мельников. *Опт. и спектр.*, **98** (1), 82 (2005).
- [6] Р. Ченг, Т. Фуртак. *Гигантское комбинационное рассеяние* (Мир, М., 1984).
- [7] P. Matheu, S.H. Lim, D. Derkacs, C. McPheeters, E.T. Yu. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 113108 (2008). DOI: 10.1063/1.2957980

- [8] K. Nakayama, K. Tanabe, H.A. Atwater. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 121904 (2008). DOI: 10.1063/1.2988288
- [9] C.S. Solanki, G. Beaucarne. *Energy for Sustainable Development*, **XI** (3), 17 (2007). DOI: 10.1016/S0973-0826(08)60573-6
- [10] V.N. Bogach, R.A. Dynich, A.D. Zamkovets, A.N. Ponyaivina. *Physics and Chemistry of Solid State*, **12** (4), 955 (2011).
- [11] А.Д. Замковец, А.Н. Понявина. *Журн. прикл. спектр.*, **79** (6), 907 (2012).
- [12] Н.А. Торопов, Е.Н. Калигеевская, Н.Б. Леонов, Т.А. Варганян. *Опт. и спектр.*, **113** (6), 684 (2012).
- [13] Н.А. Торопов, А.А. Старовойтов, Н.Б. Леонов, Е.Н. Калигеевская, Т.А. Варганян. *Известия вузов. Физика*, **55** (8/2), 234 (2012).
- [14] O. Stenzel, A.N. Lebedev, M. Schreiber, D.R.T. Zahn. *Thin Solid Films*, **372**, 200 (2000). DOI: 10.1016/S0040-6090(00)01029-4
- [15] M. Quintem, J. Rostalki. *Part. Part. Syst. Charact.*, **13**, 89 (1996). DOI: 10.1002/ppsc.19960130206
- [16] A.N. Lebedev, M. Gartz, U. Kreibig, O. Stenzel. *Eur. Phys. J. D*, **6** (3), 365 (1999). DOI: 10.1007/s100530050320
- [17] Q. Fu, W. Sun. *Appl. Opt.*, **40** (9), 1354 (2001). DOI: 10.1364/AO.40.001354
- [18] I.W. Sudiarta, P. Chylek. *J. Opt. Soc. Am. A*, **18** (6), 1275 (2001). DOI: 10.1364/JOSAA.18.001275
- [19] W.C. Mundy, J.A. Roux, A.M. Smith. *J. Opt. Soc. Am.*, **64** (12), 1593 (1974). DOI: 10.1364/JOSA.64.001593
- [20] P. Chylek. *J. Opt. Soc. Am.*, **67** (4), 561 (1977). DOI: 10.1364/JOSA.67.000561
- [21] R.A. Dynich. *J. Opt. Soc. Am. A*, **28** (2), 222 (2011). DOI: 10.1364/JOSAA.28.000222
- [22] M.I. Mishchenko. *Optics Express*, **15** (20), 13188 (2007). DOI: 10.1364/OE.15.013188
- [23] Р.А. Дынич, А.Н. Понявина, В.В. Филиппов. *Журн. прикл. спектр.*, **76** (5), 746 (2009).
- [24] Р.А. Дынич, А.Н. Понявина, В.В. Филиппов. *Опт. и спектр.*, **110** (6), 909 (2011).
- [25] Р.А. Дынич, А.Н. Понявина. *Журн. прикл. спектр.*, **75** (6), 831 (2008).
- [26] U. Kreibig, C.V. Fragstein. *Z. Phys.*, **224** (4), 307 (1969). DOI: 10.1007/BF01393059
- [27] A.V. Uskov, I.E. Protsenko, N.A. Mortensen, E.P. O'Reilly. *Plasmonics*, **9**, 185 (2014). DOI: 10.1007/s11468-013-9611-1
- [28] A.D. Kondorskiy, V.S. Lebedev. *J. Russ. Laser Res.*, **42**, 697 (2021). DOI: 10.1007/s10946-021-10012-3
- [29] S.M. Kachan, A.N. Ponyaivina. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 103 (2002).
- [30] V.S. Lebedev, A.S. Medvedev. *Quantum Electron.*, **42** (8), 701 (2012). DOI: 10.1070/QE2012v042n08ABEH014833
- [31] S.M. Kachan, A.N. Ponyaivina. *J. Mol. Struct.*, **563–564**, 267 (2001). DOI: 10.1016/S0022-2860(00)00882-6
- [32] T.V. Teperik, V.V. Popov, F.J. Garcia de Abajo. *Physical Review B*, **69**, 155402 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.69.155402
- [33] Б.Н. Хлебцов, В.А. Богатырев, Л.А. Дыкман, Н.Г. Хлебцов. *Опт. и спектр.*, **102** (2), 269 (2007).
- [34] P.V. Johnson, R.W. Christy. *Phys. Rev. B*, **6** (12), 4370 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.6.4370
- [35] А.С. Марфунин. *Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах* (Недра, М., 1975).
- [36] M.M. El-Nahass, K.F. Abd-El-Rahman, A.A.M. Farag, A.A.A. Darwish. *Intern. J. Modern Physics B*, **18** (3), 421 (2004). DOI: 10.1142/S0217979204023982
- [37] Р.А. Дынич. *Свидет. о добр. рег. и деп. объекта авторского права/объекта смежн. прав.* НЦИС РБ, 1519-КП (2022).